INK JET RECORDING MATERIAL

Patent number: JP2002321445
Publication date: 2002-11-05
Inventor: KANEKO SATOSHI
Applicant: MITSUBISHI PAPER MILLS LTD
Classification:
- international: B41M5/00; B41J2/01
- european:
Application number: JP20010128761 20010426
Priority number(s):

Abstract of **JP2002321445**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet recording material, which has a high photograph- like gloss, i excellent in an ink absorbency and a printed matter made of which sends forth fragrance.
SOLUTION: In the ink jet recording material having at least one ink accepting layer on a support, perfume is inc in at least either one layer among the layers composing the ink jet recording material. Especially, the perfume is forth by printing.

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号
特開2002－321445
（P2002－321445A）
(43)公開日　平成14年11月５日(2002.11.5)

(51)Int.Cl.[7]	識別記号	ＦＩ		テーマコード(参考)
Ｂ４１Ｍ　5/00		Ｂ４１Ｍ　5/00	Ｂ	２Ｃ０５６
Ｂ４１Ｊ　2/01		Ｂ４１Ｊ　3/04	１０１Ｙ	２Ｈ０８６

審査請求　未請求　請求項の数９　ＯＬ　（全 10 頁）

(21)出願番号　特願2001－128761(P2001－128761)

(22)出願日　平成13年４月26日(2001.4.26)

(71)出願人　000005980
三菱製紙株式会社
東京都千代田区丸の内３丁目４番２号

(72)発明者　金子　智
東京都千代田区丸の内３丁目４番２号三菱製紙株式会社内

Ｆターム(参考)　2C056 EA04 FC06
2H086 BA01 BA12 BA15 BA19 BA21
BA31 BA33 BA34

(54)【発明の名称】　インクジェット用記録材料

(57)【要約】
【課題】フォトライクな高い光沢を有し、インク吸収性に優れ、かつ印字物が芳香を発するインクジェット用記録材料を提供する。
【解決手段】支持体上に少なくとも１層のインク受容層を設けたインクジェット用記録材料において、インクジェット用記録材料を構成する層の少なくとも何れかに香料を含有させることを特徴とするインクジェット用記録材料。特に印字により芳香が発生するインクジェット用記録材料。

1

【特許請求の範囲】

【請求項１】　支持体上に少なくとも１層のインク受容層を設けたインクジェット用記録材料において、該インクジェット用記録材料を構成する層の少なくとも何れかに香料を含有させることを特徴とするインクジェット用記録材料。

【請求項２】　請求項１記載のインクジェット用記録材料が主として印字したインク中の有機溶剤により香料が溶出して芳香を発生することを特徴とするインクジェット用記録材料。

【請求項３】　前記香料が水に不溶か難溶でジエチレングリコールに溶解する香料である請求項１または２に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項４】　前記香料が２０℃で固体である請求項３に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項５】　前記インク受容層が無機微粒子、カチオン性ポリマー、及び親水性バインダーを含有していることを特徴とする請求項１～４の何れか１項に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項６】　前記インク受容層がカチオン性ポリマーに加えて水溶性金属塩、含窒素系化合物、及び含硫黄系化合物の少なくとも１種を含有していることを特徴とする請求項５に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項７】　前記無機微粒子が気相法により合成されたシリカである請求項５または６に記載のインクジェット用記録記録材料。

【請求項８】　前記インク受容層が２層以上であり、支持体に近いインク受容層に香料を含有させることを特徴とする請求項１～７の何れか１項に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項９】　前記インク受容層が２層以上であり、支持体に近いインク受容層の無機微粒子が気相法シリカであり、支持体から遠いインク受容層の無機微粒子がアルミナ、またはアルミナ水和物であることを特徴とする請求項５～８の何れか１項に記載のインクジェット用記録材料。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット用記録材料に関し、更に詳しくは、フォトライクな高い光沢を有し、インク吸収性、保存性に優れ、かつ印字物が芳香を発するインクジェット用記録材料に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】インクジェット記録方式に使用される記録材料として、通常の紙やインクジェット記録用紙と称される支持体上にインク溶媒に対して膨潤性の有るバインダーからなる膨潤型インク受容層や非晶質シリカ等の顔料とポリビニルアルコール等の水溶性バインダーからなる空隙型インク受容層を設けてなる記録材料が知られている。インクの吸収性からは空隙型インクジェット記録材料が好ましく使用される。

2

【０００３】例えば、特開昭５６－８０４８９号、特開平５－２８６２２８号、特公平６－４２７号公報等には膨潤型の記録材料の開示がなされ、特開昭５５－５１５８３号、同５６－１５７号、同５７－１０７８７９号、同５７－１０７８８０号、同５９－２３０７８７号、同６２－１６０２７７号、同６２－１８４８７９号、同６２－１８３３８２号、及び同６４－１１８７７号公報等に開示のごとく、シリカ等の含珪素顔料を水系バインダーと共に紙支持体に塗布して得られる空隙型の記録材料が提案されている。

【０００４】例えば、特開昭５５－５１５８３号、同５６－１５７号、同５７－１０７８７９号、同５７－１０７８８０号、同５９－２３０７８７号、同６２－１６０２７７号、同６２－１８４８７９号、同６２－１８３３８２号、及び同６４－１１８７７号公報等に開示のごとく、シリカ等の含珪素顔料を水系バインダーと共に紙支持体に塗布して得られる記録材料が提案されている。

【０００５】また、特公平３－５６５５２号、特開平２－１８８２８７号、同平１０－８１０６４号、同平１０－１１９４２３号、同平１０－１７５３６５号、同平１０－１９３７７６号、同１０－２０３００６号、同１０－２１７６０１号、同平１１－２０３００号、同平１１－２０３０６号、同平１１－３４４８１号公報等公報には、気相法による合成シリカ微粒子（以降、気相法シリカと称す）を用いることが開示されている。この気相法シリカは、一次粒子の平均粒径が数ｎｍ～数十ｎｍの超微粒子であり、高い光沢が得られるという特徴がある。近年、フォトライクの記録シートが要望される中、益々光沢性が重要視されてきており、ポリオレフィン樹脂被覆紙（紙の両面にポリエチレン等のポリオレフィン樹脂をラミネートしたもの）やポリエステルフィルム等の耐水性支持体上に気相法シリカを主体とするインク受容層が塗設された記録材料が提案されている。

【０００６】しかしながらインクの吸収性は良好であるが印字部分の耐水性が低く、高湿条件下や水に濡れた場合にインクが滲み出してしまう問題、及び印字部分の色素が光やガスで退色する保存性の問題が有った。

【０００７】インク中の色素を固定させ、高湿滲みや耐水性を改良するのに特開昭５３－４９１１３号、同昭６３－４９４７８号、同昭６３－２２４９９８号、同昭６３－３０７９７９号、同平１－９７７６号、同平１－４０３７１号、同平１１－３１４４５１号公報等には、カチオン性ポリマーをインク受容層に添加する事が提案されている。

【０００８】特開昭５５－５３５９１号、特開昭６０－６７１９０号、特開平１１－３２１０９０号公報には水溶性金属塩を支持体表面に保持することで保存性を改良する提案がなされている。

【０００９】特開昭６１－１６３８８６号、特開平７－３１４８８３号公報にはチオウレア系化合物が、特開平１－１１５６７７号公報にはチオエーテル系化合物が保存性改良で提案がなされている。

【００１０】特開平７－２７６７９０号、特開平８－１０８６１７号公報には糖類を含有させて保存性を改良する提案がなされている。

【００１１】特開昭６１－１５４９８９号公報にはヒドラジン化合物が、特開平８－２３８８３９号公報にはピリジン系化合物が保存性の改良で提案されている。

【００１２】上記のように各種添加剤により耐水性や保存性を改良したインクジェット用記録材料は、特に耐水性支持体に空隙型インク受容層を設けた場合にプリンター等で印字後、印字部から異臭が発生する場合があり、特に印字物をプラスチックフィルム等の袋に保管し、開封した場合に記録シートに臭気が吸着されているために不快になる場合が有った。

【００１３】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、フォトライクな高光沢を有し、インク吸収性、保存性に優れたインクジェット用記録材料であり、インクジェットプリンターで印字した印字物が異臭を発生せず、芳香を発するインクジェット用記録材料を提供することにある。

【００１４】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、支持体上に少なくとも１層のインク受容層を設けたインクジェット用記録材料において、該インクジェット用記録材料を構成する層の少なくとも何れかに香料を含有させることを特徴とするインクジェット用記録材料によって達成された。

【００１５】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の好ましいインクジェット記録材料は、無機微粒子によって皮膜中に形成された空隙にインクを吸収させるものであり、高いインク吸収性を発現させるためには空隙容量を高める必要がある。このため、支持体上には比較的多量の無機微粒子を塗布する必要があり、また、親水性バインダー量は空隙率を高めるために減量することが好ましい。

【００１６】本発明に用いられる無機微粒子としては、シリカ、アルミナ等公知の各種微粒子が挙げられる。特に気相法によるシリカやアルミナ、アルミナ水和物が好ましい。インク受容層の無機微粒子は８ｇ／㎡以上含有するのが好ましく、１０～３０ｇ／㎡の範囲で用いるのがより好ましい。この範囲より少ないと、インク吸収性が劣る。親水性バインダー量は、無機微粒子に対して３５重量％以下が好ましく、特に１０～３０重量％が特に好ましい。

【００１７】本発明において、無機微粒子はインク受容層中に主たる割合、すなわちインク受容層の全固形分に対して無機微粒子を５０重量％以上、好ましくは６０重量％以上、より好ましくは６５重量％以上含有する。

【００１８】合成シリカには、湿式法によるものと気相法によるものがある。湿式法シリカとしては、①ケイ酸ナトリウムの酸などによる複分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾル、または②このシリカゾルを加熱熟成して得られるコロイダルシリカ、③シリカゾルをゲル化させ、その生成条件を変えることによって数ミクロンから１０ミクロン位の一次粒子がシロキサン結合をした三次元的な二次粒子となったシリカゲル、更には④シリカゾル、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム等を加熱生成させて得られるもののようなケイ酸を主体とする合成ケイ酸化合物等がある。

【００１９】気相法シリカは、湿式法に対して乾式法とも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作る方法が一般的に知られているが、四塩化ケイ素の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。気相法シリカは日本アエロジル株式会社からアエロジル、トクヤマ株式会社からＱＳタイプとして市販されており入手することができる。

【００２０】本発明では、特に気相法シリカが好ましい。本発明に特に好ましく用いられる気相法シリカの一次粒子の平均粒径は、３０ｎｍ以下が好ましく、より高い光沢を得るためには、１５ｎｍ以下が好ましい。更に好ましくは一次粒子の平均粒径が３～１５ｎｍ（特に３～１０ｎｍ）でかつＢＥＴ法による比表面積が２００㎡／ｇ以上（好ましくは２５０～５００㎡／ｇ）のものを用いることである。本発明で云うＢＥＴ法とは、気相吸着法による粉体の表面積測定法の一つであり、吸着等温線から１ｇの試料の持つ総表面積、即ち比表面積を求める方法である。通常吸着気体としては、窒素ガスが多く用いられ、吸着量を被吸着気体の圧、または容積の変化から測定する方法が最も多く用いられている。多分子吸着の等温線を表すのに最も著名なものは、Brunauer、Emmett、Tellerの式であってＢＥＴ式と呼ばれ表面積決定に広く用いられている。ＢＥＴ式に基づいて吸着量を求め、吸着分子１個が表面で占める面積を掛けて、表面積が得られる。

【００２１】本発明でインク受容層を２層以上とし、支持体に近い下層のインク受容層に香料を含有させるほうが未印字での保存時の香料の揮散防止から好ましい。

【００２２】本発明の支持体から遠いインク受容層に好ましく含有されるアルミナ、及びアルミナ水和物は、酸化アルミニウムやその含水物であり、結晶質でも非晶質でもよく、不定形や、球状、板状等の形態を有しているものが使用される。両者の何れかを使用してもよいし、併用してもよい。特にアスペクト比２以上の板状アルミ

ナ水和物が好ましい。

【００２３】本発明のアルミナとしては酸化アルミニウムのγ型結晶であるγ－アルミナが好ましく、中でもδグループ結晶が好ましい。γ－アルミナは一次粒子を１０ｎｍ程度まで小さくすることが可能であるが、通常は、数千から数万ｎｍの二次粒子結晶を超音波や高圧ホモジナイザー、対向衝突型ジェット粉砕機等で５０～３００ｎｍ程度まで粉砕したものが好ましく使用出来る。

【００２４】本発明のアルミナ水和物は$Al_2O_3 \cdot nH_2O$（ｎ＝１～３）の構成式で表される。ｎが１の場合がベーマイト構造のアルミナ水和物を表し、ｎが１より大きく３未満の場合が擬ベーマイト構造のアルミナ水和物を表す。アルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウムアルコキシドの加水分解、アルミニウム塩のアルカリによる中和、アルミン酸塩の加水分解等の公知の製造方法により得られる。

【００２５】本発明のアルミナまたはアルミナ水和物の分散助剤は、乳酸、酢酸、蟻酸、硝酸、塩酸、臭化水素酸、塩化アルミニウム等の酸が使用されるが、無機酸が低温粘度がより高くなり、好ましい。本発明の一般的な添加量はアルミナまたはアルミナ水和物に対して０．１～５重量％である。酸で分散されたアルミナ、またはアルミナ水和物を使用することでほう酸、またはほう酸塩を使用しても塗布液特性が良好であり、塗布性も良好となる結果、白紙部光沢性、インク吸収性が良好となるので好ましい。

【００２６】本発明で好ましくインク受容層に用いられるアルミナまたはアルミナ水和物は表面がカチオン性を有するためにインクに使用されている染料等の着色剤の定着効果が大きく、カチオン性ポリマー等の媒染剤の添加量を減らしたり抜くことが可能となり、印字品の異臭が発生しにくくなるので好ましい。特にインク受容層が２層以上で支持体に近い下層に気相法シリカを使用し、支持体から遠い上層にアルミナまたはアルミナ水和物を使用したインクジェット用記録材料によりインク吸収性が良好で、光沢性、印字濃度等に優れ、印字品の臭気も良化するので好ましい。下層に香料を含有させることで上層が香料の揮散を防止するので好ましい。特に支持体が樹脂被覆紙やフィルム等の耐水性であれば未印字記録材料の保管時の香料の揮散が更に防止されるので好ましい。

【００２７】本発明において、無機微粒子とともに用いられる親水性バインダーとしては、公知の各種バインダーを用いることができるが、透明性が高くインクのより高い浸透性が得られる親水性バインダーが好ましく用いられる。親水性バインダーの使用に当たっては、親水性バインダーがインクの初期の浸透時に膨潤して空隙を塞いでしまわないことが重要であり、この観点から比較的室温付近で膨潤性の低い親水性バインダーが好ましく用いられる。特に好ましい親水性バインダーは完全または

部分ケン化のポリビニルアルコールまたはカチオン変性ポリビニルアルコールである。

【００２８】ポリビニルアルコールの中でも特に好ましいのは、ケン化度が８０％以上の部分または完全ケン化したものである。平均重合度２００～５０００のものが好ましい。

【００２９】また、カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭６１－１０４８３号に記載されているような、第１～３級アミノ基や第４級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主鎖あるいは側鎖中に有するポリビニルアルコールである。

【００３０】本発明は、上記親水性バインダーと共に架橋剤（硬膜剤）を用いることが好ましい。架橋剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、ビス（２－クロロエチル尿素）－２－ヒドロキシ－４，６－ジクロロ－１，３，５トリアジン、米国特許第３，２８８，７７５号記載の如き反応性のハロゲンを有する化合物、ジビニルスルホン、米国特許第３，６３５，７１８号記載の如き反応性のオレフィンを持つ化合物、米国特許第２，７３２，３１６号記載の如きＮ－メチロール化合物、米国特許第３，１０３，４３７号記載の如きイソシアナート類、米国特許第３，０１７，２８０号、同２，９８３，６１１号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第３，１００，７０４号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許第３，０９１，５３７号記載の如きエポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、ほう酸及びほう酸塩の如き無機架橋剤等があり、これらを１種または２種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、特にほう酸またはほう酸塩が好ましい。

【００３１】本発明のインク受容層は、無機微粒子の分散剤やインク染料の媒染剤としてカチオン性化合物を用いることとが好ましい。カチオン性化合物としては、例えばカチオン性ポリマーや水溶性金属化合物が挙げられる。カチオン性ポリマーとしては、ポリエチレンイミン、ポリジアリルアミン、ポリジアルキルジアリルアミン、ポリアリルアミン、アルキルアミン重合物、アルキルアミンエピクロルヒドリン重縮合物、特開昭５９－２０６９６号、同５９－３３１７６号、同５９－３３１７７号、同５９－１５５０８８号、同６０－１１３８９号、同６０－４９９９０号、同６０－８３８８２号、同６０－１０９８９４号、同６２－１９８４９３号、同６３－４９４７８号、同６３－１１５７８０号、同６３－２８０６８１号、特開平１－４０３７１号、同６－２３４２６８号、同７－１２５４１１号、同１０－１９３７７６号公報等に記載された１～３級アミノ基、４級アンモニウム塩基を有するポリマーが好ましく用いられる。

これらのカチオンポリマーの分子量は、５，０００以上が好ましく、更に５，０００～１０万程度が好ましい。

【００３２】これらのカチオン性ポリマーの使用量は無機微粒子に対して１～１０重量％、好ましくは２～７重量％である。

【００３３】本発明に用いられる水溶性金属化合物として、例えば水溶性の多価金属塩が挙げられる。カルシウム、バリウム、マンガン、銅、コバルト、ニッケル、アルミニウム、鉄、亜鉛、ジルコニウム、クロム、マグネシウム、タングステン、モリブデンから選ばれる金属の水溶性塩が挙げられる。具体的には例えば、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガンニ水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅（II）ニ水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、フェノールスルホン酸亜鉛、酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、塩化酸化ジルコニウム八水和物、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストりん酸n水和物、12タングストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドりん酸n水和物等が挙げられる。

【００３４】本発明において、特に水溶性アルミニウム化合物あるいは周期表４Ａ族元素を含む水溶性化合物が好ましい。水溶性アルミニウム化合物は、例えば無機塩としては塩化アルミニウムまたはその水和物、硫酸アルミニウムまたはその水和物、アンモニウムミョウバン等が知られている。さらに、無機系の含アルミニウムカチオンポリマーである塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物がある。特に、塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物が好ましい。

【００３５】前記塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物とは、主成分が下記の一般式１、２又は３で示され、例えば$[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$、$[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$、$[Al_{13}(OH)_{34}]^{5+}$、$[Al_{21}(OH)_{60}]^{3+}$、等のような塩基性で高分子の多核縮合イオンを安定に含んでいる水溶性のポリ水酸化アルミニウムである。

【００３６】

$$[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m \quad \text{式１}$$

$$[Al(OH)_3]_nAlCl_3 \quad \text{式２}$$

$$Al_n(OH)_mCl_{(3n-m)} \quad 0<m<3n \quad \text{式３}$$

【００３７】これらのものは多木化学（株）よりポリ塩化アルミニウム（ＰＡＣ）の名で水処理剤として、浅田化学（株）よりポリ水酸化アルミニウム（Ｐａｈｏ）の名で、また、（株）理研グリーンよりピュラケムＷＴの名で、また他のメーカーからも同様の目的を持って上市されており、各種グレードの物が容易に入手できる。本発明ではこれらの市販品をそのままでも使用できるが、ｐＨが不適当に低い物もあり、その場合は適宜ｐＨを調節して用いることも可能である。

【００３８】本発明に用いられる周期表４Ａ族元素を含む水溶性化合物は水溶性で有れば特に制限はないがチタンまたはジルコニウムを含む水溶性化合物が好ましい。例えばチタンを含む水溶性化合物としては塩化チタン、硫酸チタンが、ジルコニウムを含む水溶性化合物としては酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、塩基性炭酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、炭酸ジルコニウム・アンモニウム、炭酸ジルコニウム・カリウム、硫酸ジルコニウム、フッ化ジルコニウム化合物等が知られている。これらの化合物はｐＨが不適当に低い物もあり、その場合は適宜ｐＨを調節して用いることも可能である。本発明に於いて、水溶性とは常温常圧下で水に１重量％以上溶解することを目安とする。

【００３９】本発明において、無機微粒子、特に気相法シリカの分散助剤としてはカチオン性ポリマーが好ましく、一般的には無機微粒子の０．１～１５重量％であり、更に好ましくは１～１０重量％である。インクの媒染剤として使用するカチオン性化合物の添加量は無機微粒子の１～１０重量％が好ましいが、水溶性金属化合物の場合は添加量が多すぎると色再現性が低下する場合が有るので無機微粒子の５重量％以下が好ましい。

【００４０】上記したカチオン性化合物は２種以上を併用することができる。例えば媒染剤として使用の場合には、カチオン性ポリマーと水溶性金属化合物を併用するのが好ましい。

【００４１】本発明において、インク受容層には耐光性、耐ガス性等の耐候性改良剤として各種化合物が使用される。例えば、水溶性多価金属塩、含窒素系化合物であるピリジン系化合物、チアジン系化合物、ヒンダードアミン、ヒドラジン系化合物、ヒドラジド系化合物、カルバジド系化合物、セミカルバジド系化合物、グアニジン系化合物等、含硫黄系化合物であるチオウレア系化合物、チオエーテル系化合物、スルフィン酸化合物、チオスルホン酸化合物、チオスルフィン酸化合物、ジスルフ

ィド系化合物等、糖類、ヒンダードフェノール等が挙げられる。

【００４２】本発明のインク受容層は、更に皮膜の脆弱性を改良するために各種油滴を含有することができる。そのような油滴としては室温における水に対する溶解性が０．０１重量％以下の疎水性高沸点有機溶媒（例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等）や重合体粒子（例えば、スチレン、ブチルアクリレート、ジビニルベンゼン、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等の重合性モノマーを一種以上重合させた粒子）を含有させることができる。そのような油滴は好ましくは親水性バインダーに対して１０～５０重量％の範囲で用いることができる。

【００４３】本発明において、インク受容層に界面活性剤を添加することができる。用いられる界面活性剤はアニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系のいずれのタイプでもよく、また低分子のものでも高分子のものでもよい。１種もしくは２種以上界面活性剤をインク受理層塗液中に添加するが、２種以上の界面活性剤を組み合わせて使用する場合は、アニオン系のものとカチオン系のものとを組み合わせて用いることは好ましくない。界面活性剤の添加量はインク受容層を構成するバインダー１００ｇに対して０．００１～５ｇが好ましく、より好ましくは０．０１～３ｇである。インク受容層にはその他、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、ｐＨ調節剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

【００４４】本発明において、インク受容層及び印字後の印字面の膜面ｐＨは、Ｊ．ＴＡＰＰＩ紙パルプ試験方法Ｎ０．４９に記載の方法に従って、上記膜面上に蒸留水を滴下し、３０秒後に測定した表面ｐＨである。

【００４５】本発明においてインク受容層の好ましい膜面ｐＨは３～６である。この膜面ｐＨ範囲にすることによって、オリジナル画像の印字再現性や印字後の耐水性が優れる。即ち、インク受容層の膜面ｐＨが３より低い場合は、オリジナル画像の色相が忠実に再現されず、また、インク受容層の膜面ｐＨが６より高いと耐水性が劣るようになる。この現象は、特に気相法シリカを用いたときに顕著である。特にインク受容層の膜面ｐＨは、３～５が好ましい。

【００４６】インク受容層のｐＨは、塗布液の段階で調整するのが好ましいが、塗布液のｐＨと塗布乾燥された状態での膜面ｐＨとは必ずしも一致しないため、塗布液と膜面ｐＨとの関係を予め実験等によって求めておくことが所定の膜面ｐＨにするために必要である。インク受容層塗布液のｐＨは、酸またはアルカリを適当に組み合わせて行われる。酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸、酢酸、クエン酸、コハク酸等の有機酸が用いられ、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、アンモニア水、炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、または弱アルカリとして、酢酸ナトリウム等の弱酸のアルカリ金属塩が用いられる。

【００４７】本発明のインクジェット用記録材料にはインク受容層上に保護層を設けても良く、インク受容層で用いられるものと同様の各種親水性バインダーや無機微粒子、有機微粒子、及び保存性改良材等が使用される。保護層には光沢性向上を目的とする光沢発現層も含まれる。一般的な保護層の塗設量は０．５～６ｇ／㎡の範囲であり、１～５ｇ／㎡の範囲がより好ましい。

【００４８】本発明においてインクジェット用記録材料を構成する少なくとも何れかの層、例えば支持体、下塗り層、インク受容層、保護層等に含有される香料は特に限定されず、公知のものが用いられる。例えば２０００年発行の化学工業日報社の「１３７００の化学商品」第２４類に香料として記載されているものが用いられる。本発明では、前記の香料の中でも水に不溶か殆ど溶けないでジエチレングリコールやトリエチレングリコール等のインクジェット用インク中に含まれる水溶性有機溶剤に可溶なものが好ましい。例えば、アセトフェノン、アニスアルデヒド、アニソール、アネトール、安息香酸ベンジル、安息香酸メチル、イソ吉草酸イソアミル、イソ吉草酸エチル、イロン、オイゲノール、ギ酸シトロネリル、ケイ皮酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸シンナミル、酢酸ベンジル、酢酸リナリル、サリチル酸イソアミル、シスージャスモンシトロネラール、シトロネロール、１，８－シネオール、ジャスミンラクトン、テルピネオール、プロピオン酸イソアミル、β－ナフチルエチルエーテル、ボルネオール、ｐ－メチルアセトフェノン、メントール、α－ヨノン、酪酸エチル、酪酸ブチル等が挙げられる。特に未印字のインクジェット用記録材料を長期保存した後の印字品の芳香発現性からはクマリン、シクロペンタデカノリド、ジフェニルエーテル、β－ナフチルエチルエーテル、ボルネオール、メントール等の常温で固体のものが好ましい。香料は１種以上が使用され、添加量はその種類により変化するが、一般的には記録材料に１～２０００ｍｇ／㎡、好ましくは５～１０００ｍｇ／㎡含有する。添加量が少なすぎると印字品の芳香発散効果が少なく、多すぎると逆に異臭となりやすい。

【００４９】本発明の香料が水に不溶か難溶であればインクジェット用記録材料の製造時、保管時に記録材料中や空気中の水分によって揮散し消失するのが防止され、香料がインク中に含有されている水溶性有機溶剤の少なくとも１成分に可溶とすることで、香料が印字後に有機溶剤に溶出し、徐々に揮散して芳香を発し、香料とともに溶出するインク受容層や保護層中の添加剤の臭いを和らげると予想される。特に水溶性有機溶剤として一般的に使用されているジエチレングリコールに可溶で水に不溶か難溶な香料が好ましい。本発明で溶剤に可溶とは２

０℃での溶解性が香料が溶剤に対して１重量％程度以上である場合を云い、難溶とは溶剤に対して１重量％未満である場合を云う。

【００５０】本発明では、特にインク受容層中に含有されているカチオン性ポリマーや保存性改良剤等の添加剤がインク中の水や有機溶剤に溶出、濃縮化し、揮散して異臭の原因となる場合が有り、支持体やインク受容層中等に香料を添加することによりインク中に溶出して異臭が防止されるものである。

【００５１】本発明のインクジェット用記録材料は、主として印字したインク中の有機溶剤により溶出して芳香を発生させるものであるが、香料としては未印字の記録材料の保管時には殆ど揮散しないものを選択し、支持体に近い層に添加することで達成される。尚、主としてとは記録材料の印字前と印字後での芳香の発生状態を臭いで評価して印字後の芳香が主体であることを云う。

【００５２】本発明の香料をインク受容層や保護層に添加する方法は、水に可溶か水中に分散可能であればインク受容層や保護層の組成物にそのまま添加することが可能であるが、水に不溶か難溶性であれば、溶解可能な各種有機溶剤に溶解した後インク組成物に添加分散する。香料が常温で固体であれば微細化してから各層の組成物に添加される。本発明の香料を支持体中に含有させるには、例えば水分散液か有機溶剤に溶解した液を支持体に含浸させる方法が効率的である。

【００５３】本発明の香料は好ましくはインク受容層中及び保護層を設ける場合には保護層中の少なくとも何れかに含有するほうがインク中の有機溶剤と接触しやすいので好ましい。

【００５４】インクジェット用水性インクは着色剤、溶媒、添加剤から成る。着色剤は、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食品用色素等が使用できる。

【００５５】インクの溶媒としては、水、及び水溶性の各種有機溶剤であるメチルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール等のアルコール類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、エチレングリコールメチルエーテル等のエーテル類、ポリエチレングリコール、エチレングリコール、プロピレングルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリエタノールアミン等の多価アルコール類等が使用される。

【００５６】その他の添加剤としては、ｐＨ調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤等が挙げられる。

【００５７】本発明に用いられる支持体としては一般紙やアート紙、コート紙、不織布等の吸水性支持体や耐水性支持体が使用されるが、インク受容層の光沢性やぼこつき防止からは耐水性支持体が好ましい。耐水性支持体

としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ジアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリイミド樹脂、セロハン、セルロイド等のプラスチック樹脂フィルム、及び紙の両面にポリオレフィン樹脂をラミネートした樹脂被覆紙が挙げられる。本発明に用いられる支持体の厚みは、約５０～３００μｍ程度が好ましい。

【００５８】本発明において好ましく用いられる樹脂被覆紙を構成する原紙は、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、より好ましくは例えば写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。原紙を構成するパルプとしては天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を１種もしくは２種以上混合して用いられる。この原紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。

【００５９】さらに、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、染料、アンカー剤等が表面塗布されていてもよい。

【００６０】また、原紙の厚みに関しては特に制限はないが、紙を抄造中または抄造後カレンダー等にて圧力を印加して圧縮するなどした表面平滑性の良いものが好ましく、その坪量は３０～２５０ｇ／ｍ²が好ましい。

【００６１】樹脂被覆紙の樹脂としては、ポリオレフィン樹脂や電子線で硬化する樹脂を用いることができる。ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレンープロピレン共重合体などのオレフィンの２つ以上からなる共重合体及びこれらの混合物であり、各種の密度、溶融粘度指数（メルトインデックス）のものを単独にあるいはそれらを混合して使用できる。

【００６２】また、樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、イルガノックス１０１０、イルガノックス１０７６などの酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせて加えるのが好ましい。

【００６３】本発明において好ましく用いられる支持体である樹脂被覆紙は、走行する原紙上にポリオレフィン樹脂の場合は、加熱溶融した樹脂を流延する、いわゆる押出コーティング法により製造され、その両面が樹脂により被覆される。また、電子線により硬化する樹脂の場

合は、グラビアコーター、ブレードコーターなど一般に用いられるコーターにより樹脂を塗布した後、電子線を照射し、樹脂を硬化させて被覆する。また、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことが好ましい。支持体のインク受容層が塗布される面（表面）は、その用途に応じて光沢面、マット面などを有し、特に光沢面が優位に用いられる。裏面に樹脂を被覆する必要はないが、カール防止の点から樹脂被覆したほうが好ましい。裏面は通常無光沢面であり、表面あるいは必要に応じて表裏両面にもコロナ放電処理、火炎処理などの活性処理を施すことができる。また、樹脂被覆層の厚みとしては特に制限はないが、一般に５～５０μｍの厚みに表面または表裏両面にコーティングされる。

【００６４】本発明のインクジェット用記録材料は、カールや帯電防止として支持体の裏面（インク受容層の反対面）に裏塗層を設けても良い。裏塗層には無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性バインダー、ポリマーラテックス、硬化剤、顔料、界面活性剤などを適宜組み合わせて含有せしめることができる。

【００６５】本発明において、インク受容層、保護層及び裏塗層の塗布方法は、特に限定されず、公知の塗布方法を用いることができる。例えば、スライドビード方式、カーテン方式、エクストルージョン方式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式、ロッドバーコーティ＊

＊ング方式等がある。

【００６６】本発明のインクジェット記録材料は、インク受容層の下方、中間あるいは上方に、支持体との接着改良やインク受容層の保護のために、下塗り層、中間層、保護層、膨潤層等を設けてもよい。

【００６７】

【実施例】実施例１

以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。なお、部とは固形分重量部を意味する。

【００６８】支持体として、広葉樹晒クラフトパルプ（ＬＢＫＰ）５０部と広葉樹晒サルファイトパルプ（ＬＢＳＰ）５０部のパルプ配合からなる１７０ｇ／ｍ²の基紙の表面に低密度ポリエチレン（７０部）と高密度ポリエチレン（２０部）と酸化チタン（１０部）からなる樹脂組成物を、２０ｇ／ｍ²、溶融押し出し塗布し、反対面側に低密度ポリエチレン（５０部）と高密度ポリエチレン（５０部）を２５ｇ／ｍ²溶融押し出し塗布してなる樹脂被覆紙を用意した。

【００６９】上記支持体の一方の面（表面）に下記組成のインク受容層塗液を気相法シリカが固形で２０ｇ／ｍ²になるように塗布、乾燥してインクジェット記録シートを作成した。

【００７０】

＜インク受容層塗布液＞

気相法シリカ	１００部
（平均一次粒径7nm、BET法による比表面積300m²/g）	
ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー	４部
（第一工業製薬（株）製、シャロールDC902P、平均分子量9000）	
カチオン性ポリマー媒染剤	４部
（里田化工社製、ジェットフィックス３０）	
塩基性ポリ水酸化アルミニウム	２部
（理研グリーン社製、ピュラケムＷＴ）	
ほう酸	３部
ポリビニルアルコール	２０部
（ケン化度８８％、平均重合度３５００）	
Ｎ－メチルチオウレア	４部
両性界面活性剤	０．５部
（ベタイン系；日本サーファクタント社製、スワノールＡＭ）	
β－ナフチルエチルエーテル	１部

【００７１】得られたインクジェット用記録材料を常温室内で一昼夜放置後以下の方法で評価した。結果を表１に示す。

【００７２】＜光沢度＞ＪＩＳ　Ｐ－８１４２（紙及び板紙の７５度鏡面光沢度試験方法）に記載の方法に従って測定した。評価は下記の３段階で行った。

○：６０％より大

△：４０％～６０％

×：４０％未満

【００７３】＜インク吸収性＞インクジェットプリンター（セイコーエプソン社製ＰＭ－７７０Ｃ）を用いて、C,M,Yをそれぞれ１００％で印字して、印字直後にＰＰＣ用紙を印字部に重ねて軽く圧着し、ＰＰＣ用紙に転写したインク量の程度を目視で観察し、下記の基準で評価した。

◎：全く転写しない。

○：やや転写する。

△：転写するが実使用下限。

15

×：転写する。

【００７４】＜高湿保存性＞インク吸収性と同様にして印字した試料を４０℃、８５％ＲＨの雰囲気で２４時間保存し、下記の基準で評価した。

○：染料の拡散による印字パターンの広がりが発生しない。

△：染料の拡散が若干認められる。

×：印字パターンの広がりが発生し、実用不可のレベル。

【００７５】＜耐光性＞インク吸収性と同様にして印字した試料を蛍光灯下で放置し、１ヶ月後の画像濃度の変化を下記の基準で目視評価した。

○：僅かに画像退色がやや認められるが問題無いレベルである。

△：画像の退色が認められるが実使用下限である。

×：著しい画像の退色が認められる。

【００７６】＜印字物臭い評価＞インク吸収性と同様にしてC,M,Yで１００＆％印字した試料をプラスチックフィルム製封筒中に密封して５０℃の乾燥機中で４時間放置後、開封して１０名が下記の基準で評価し、多数の評価結果を採用した。

16

*○：全く異臭が無いか芳香のみが認められる。

△：やや異臭が有る。

×：異臭が大きく不快となる。

【００７７】実施例２～４

実施例１でインク受容層の香料を表１のように代えた以外は実施例１と同様にして実施例２～４のインクジェット用記録材料を得た。実施例１と同様にして評価した結果を表１に示す。

【００７８】実施例５

実施例１でインク受容層のＮ－メチルチオウレア４部を抜いた以外は実施例１と同様にして実施例５のインクジェット用記録材料を得た。実施例１と同様にして評価した結果を表１に示す。

【００７９】実施例６

実施例１でインク受容層を下記組成の支持体に近い下層、及び上層の２層とし、下層の気相法シリカを固形分１４ｇ／m²、上層のアルミナ水和物を固形分６ｇ／m²になるように塗布した以外は実施例１と同様にして実施例６のインクジェット用記録材料を得た。実施例１と同様に評価した結果を表１に示す。

【００８０】

＜インク受容層下層塗布液＞

気相法シリカ	１００部
（平均一次粒径12nm、BET法による比表面積200m²/g）	
ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー	４部
（第一工業製薬（株）製、シャロールDC902P、分子量9000）	
カチオン性ポリマー媒染剤	２部
（里田化工社製、ジェットフィックス３０）	
塩基性ポリ水酸化アルミニウム	２部
（理研グリーン社製、ピュラケムＷＴ）	
ほう酸	３部
ポリビニルアルコール	１５部
（ケン化度８８％、平均重合度３５００）	
両性界面活性剤	０．３部
（ベタイン系；日本サーファクタント社製、スワノールＡＭ）	
β－ナフチルエチルエーテル	１部

【００８１】

＜インク受容層上層塗布液＞

アルミナ水和物	１００部
（擬ベーマイト、平均一次粒径15nm、アスペクト比５の平板状）	
硝酸	１部
ほう酸	１部
ポリビニルアルコール	１５部
（ケン化度８８％、平均重合度３５００）	
Ｎ－メチルチオウレア	４部
両性界面活性剤	０．３部
（ベタイン系；日本サーファクタント社製、スワノールＡＭ）	

【００８２】実施例７

実施例１でインク受容層上に下記組成の保護層塗布液を固形分で３ｇ／m²になるように塗布、乾燥した以外は実施例１と同様にして実施例７のインクジェット用記録材

料を得、実施例１と同様に評価した。結果を表１に示す。

＊【００８３】

＊

＜保護層塗布液＞

ポリビニルアルコール　１００部
（ケン化度８８％、平均重合度３５００）
球状ポリスチレン粒子　１部
（積水化学社製ポリスチレン、ＳＢＸ－６、平均一次粒径６μｍ）

【００８４】比較例１

実施例１でインク受容層のβ－ナフチルエチルエーテルを抜いた以外は実施例１と同様にして比較例１のインクジェット用記録材料を得た。実施例１と同様にして評価した結果を表１に示す。

【００８５】比較例１

実施例１でインク受容層のβ－ナフチルエチルエーテルを抜いた以外は実施例１と同様にして比較例１のインクジェット用記録材料を得た。実施例１と同様にして評価した結果を表１に示す。

【００８６】比較例２

実施例１でインク受容層のβ－ナフチルエチルエーテ

※

※ル、カチオン性ポリマー媒染剤、及び塩基性ポリ水酸化アルミニウム、及びＮ－メチルチオウレアを抜いた以外は実施例１と同様にして比較例２のインクジェット用記録材料を得た。実施例１と同様にして評価した結果を表１に示す。

【００８７】比較例３

実施例６でインク受容層下層のβ－ナフチルエチルエーテルを抜いた以外は実施例６と同様にして比較例２のインクジェット用記録材料を得た。実施例１と同様にして評価した結果を表１に示す。

【００８８】

【表１】

	香料	光沢度	インク吸収性	高湿保存性	耐光性	印字物臭い評価
実施例１	β-ナフチルエチルエーテル	○	○	○	○	○
2	シクロペンタデカノリド	○	○	○	○	○
3	ジフェニルエーテル	○	○	○	○	○
4	ギ酸シトロネリル	○	○	○	○	○
5	β-ナフチルエチルエーテル	○	○	○	△	○
6	β-ナフチルエチルエーテル	○	○	○	○	○
7	β-ナフチルエチルエーテル	○	○～△	○	○	○
比較例１	無し	○	○	○	○	×
2	無し	○	○	×	×	○
3	無し	○	○	○	○	×

【００８９】上記結果から明らかなように、本発明の実施例１～７のインクジェット用記録材料は良好なインク吸収性と光沢度を有し、優れた高湿保存性と良好な耐光性を有する。比較例１は実施例１でβ－ナフチルエチルエーテルを抜いた場合であり、印字物の臭いで劣り、比較例２は実施例１でβ－ナフチルエチルエーテル、カチオン性ポリマー媒染剤、塩基性ポリ水酸化アルミニウム、及びＮ－メチルチオウレアを抜いた場合であり、印字物の臭いは殆ど無いが、高湿保存性、耐光性に劣り、比較例３は実施例６でβ－ナフチルエチルエーテルを抜いた場合であり、印字物の臭いで劣った。尚、実施例１～７、比較例１～３のインクジェット用記録材料を常温室内で１ヶ月放置後、印字して臭い評価を行った結果、１日放置後の結果と同様であったが、実施例４は○の評価者数がやや低下した。

【００９０】

【発明の効果】上記の結果から明らかなように、本発明は記録材料に香料を含有させることにより、フォトライクな高い光沢を有し、インク吸収性、保存性に優れ、かつ印字物が芳香を発するインクジェット用記録材料が得られる。